

Abstract

TI Polyvinyl phenol (S) prepn. for low metal ion for photosensitive compsns.- by adding aq. soln. contg. acidic cpds. to organic solvent contg. polyvinyl phenol (S), and cleaning by ion exchange water, for redn. of metal ion contained.

Abstract

Prepn. comprises (1) addn. of (a) an aq. soln. contg. acidic cpds., (b) to an organic solvent contg. ca. 1-50 wt.% of polyvinyl phenols, and (2) cleaning by ion exchange water one or more times, for redn. of metal ion contained in the soln.

The acidic cpds. are organic acid (e.g. formic-, acetic-, oxalic-, malonic- or lactic acid), or ascorbic acid. The organic solvent is diglyme, ethyl cellosolve or methyl ethyl ketone. The aq. soln. contg. acidic cpds. comprises 100 wt. pts. of ion exchange water, and 0.01-25 wt. pts. of acidic cpds. The cleaning of polyvinyl phenols contained in the organic solvent is countercurrent extn. or reverse current extn.

USE/ADVANTAGE - Polyvinyl phenols are used as photosensitive compsns. and the polyvinyl phenols contain 10 ppb or less of metal ion.

In an example, polyvinyl phenol (350g) contg. 1.4 ppm of Na, 0.5 ppm of K, and 1.5 ppm of F ion was added to solvent of diglyme (350g) and methyl isobutyl ketone (600g) at 60 deg. C, to give a soln. 5 wt.% oxalic acid-contg. ion exchange water (1 litre) was added to the soln. and stirred at 60 deg. C for 30 mins. Obtd. organic layer was mixed with ion exchange water (1 litre) and stirred at 60 deg. C for 30 mins. After that the cleaning was repeated twice. Methyl isobutyl ketone was removed by vacuum distn., and water was controlled to be 1000 ppm. Na, K and Fe ion contained in the diglyme soln. of polyvinyl phenol were 10 ppb or less. The diglyme soln. of polyvinyl phenol was used as base material of photosensitive compsn.

(K.F.樹脂)

ポリビニルフェノール類の製造法

特許(社)

Case 143786

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-192318

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int. Cl.⁶

C08F 6/06

12/22

識別記号

MFN

MJY

庁内整理番号

7242-4J

7211-4J

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数8 (全4頁)

(21)出願番号 特願平4-344341

(22)出願日 平成4年(1992)12月24日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 中野 由子

大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番9

8号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 植田 裕治

大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番9

8号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 竹山 尚幹

大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番9

8号 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属イオン含有量の低いポリビニルフェノール類の製造法

(57)【要約】

【目的】 感光性組成物に用いられるポリビニルフェノール類の金属イオン含有量を低減化する方法を提供する。

【構成】 有機溶剤中にポリビニルフェノール類を約1～約50重量%の濃度に溶解させ、酸性の化合物を含む水溶液を該ポリビニルフェノール類溶液と接触させた後、さらにイオン交換水と一回又は繰り返して接触させることにより、前記溶液の金属イオン含有量を低下させることを特徴とする、金属イオン含有量の低いポリビニルフェノール類の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】有機溶剤中にポリビニルフェノール類を約1～約50重量%の濃度に溶解させ、酸性の化合物を含む水溶液と該ポリビニルフェノール類溶液を接触させた後、さらにイオン交換水と一回又は繰り返して接触させることにより、前記溶液の金属イオン含有量を低下させることを特徴とする、金属イオン含有量の低いポリビニルフェノール類の製造法。

【請求項2】酸性の化合物を含む水溶液が、イオン交換水100重量部に対して酸性の化合物を約0.01～約25重量部の割合で溶解させたものである請求項1に記載の製造法。

【請求項3】接触を一段階或いは多段階の、交流抽出又は逆流抽出で行うことを特徴とする請求項1又は2に記載の製造法。

【請求項4】約20～約30重量%濃度のポリビニルフェノール類溶液を使用することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の製造法。

【請求項5】イオン交換水が10MΩ以上の電気抵抗値を有するものである請求項1～4のいずれかに記載の製造法。

【請求項6】酸性の化合物が有機酸である請求項1～5のいずれかに記載の製造法。

【請求項7】有機酸が蟻酸、酢酸、蔞酸、マロン酸、グリコール酸、乳酸、酒石酸及びクエン酸からなる群から選択される一種又は二種以上の酸である請求項6に記載の製造法。

【請求項8】酸性の化合物がアスコルビン酸又はエリソルビン酸である請求項1～5のいずれかに記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は金属イオン含有量の低いポリビニルフェノール類の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】感光性組成物の品質は、その感光性組成物に含まれる汚染金属イオン量を実質的に低下させることによって向上させることができる。感光性組成物に含まれる不純物の大部分は金属イオン、特にナトリウム、カリウム、鉄、クロム、マグネシウム、カルシウム、マンガ、銅、亜鉛、アルミニウム及びニッケルのイオンである。これらの不純物は、感光性組成物中に結合剤として存在する樹脂成分に由来し、主としてその製造工程において混入する。従来、感光性組成物、特にフォトリジスト組成物については50ppb以下の金属イオン濃度を要求されてきたが、集積回路の高集積化（64及び256 M DRAM）に伴って、さらに金属イオン含有量の低い組成物が必要とされている。特開平3-56523号公報には、市販のノボラック樹脂を、有機溶剤又は溶剤混合物中に約25～50重量%の濃度に溶解させ、該樹脂溶液を酸性の、

好ましくは錯体を形成する化合物に一回又は繰り返して接触させることにより、前記溶液の金属イオン含有量を低下させることを特徴とする、低減された金属イオン含有量を有するノボラック樹脂の製造方法が記載されている。しかしながら、この方法をポリビニルフェノール類に適用しても満足できる結果が得られない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を解決し、通常、数千ppbの金属イオンを含有するポリビニルフェノール類から、10ppb未満の金属イオン含有量のポリビニルフェノール類を製造する方法を提供する。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、有機溶剤中にポリビニルフェノール類を約1～約50重量%の濃度に溶解させ、酸性の化合物を含む水溶液と該ポリビニルフェノール類溶液を接触させた後、さらにイオン交換水と一回又は繰り返して接触させることにより、前記溶液の金属イオン含有量を低下させることを特徴とする、金属イオン含有量の低いポリビニルフェノール類の製造法である。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。ポリビニルフェノール類としては、ポリビニルフェノール、水素添加したポリビニルフェノール、*t*-ブチル化ポリビニルフェノール、ポリ(*p*-イソプロペニルフェノール)、ポリ(*m*-イソプロペニルフェノール)、ポリビニルフェノールとメタクリル酸メチルとの共重合体、ポリビニルフェノールとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとの共重合体、ポリビニルフェノールと*N*-フェニルマレイミドとの共重合体、もしくは4-ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合樹脂等が挙げられる。

【0006】有機溶剤としてはポリビニルフェノール類を溶解し、且つ、イオン交換水又は酸性の化合物を含む水溶液と分離するものであれば特に制限されない。このような溶剤としては、例えばジグリム、エチルセロソルブもしくはエチルセロソルブアセテート等のような感光性組成物に用いられる溶剤、又はメチルエチルケトンもしくはメチルイソブチルケトン等の疎水性溶剤等が挙げられる。これらの溶剤は単独で、もしくは2種以上混合して用いられる。2種以上の溶剤を混合して用いる場合には、上記感光性組成物に用いられる溶剤と上記疎水性溶剤との組合せがより好ましい。ポリビニルフェノール類の有機溶剤溶液としては、約10～約50重量%濃度のものが好ましく、約20～約30重量%濃度のものがより好ましい。さらに、有機溶剤とポリビニルフェノール類濃度との組合せにより、接触後の分離時に有機溶剤層が上層になるようにすることが好ましい。

【0007】酸性の化合物としては有機酸、アスコルビン酸又はエリソルビン酸等が挙げられ、好ましくはアスコルビン酸が挙げられる。有機酸としては蟻酸、酢酸、蔞酸、マロン酸、グリコール酸、乳酸、酒石酸及びクエ

ン酸からなる群から選択される一種又は二種以上の酸が挙げられる。

【0008】上記酸性の化合物を含む水溶液濃度としては通常、イオン交換水100重量部に対して酸性の化合物を約0.001～約35重量部の割合で溶解させ、好ましくは約0.01～約25重量部の割合で溶解させる。又、ポリビニルフェノール類の溶液と上記水溶液との使用割合は容積比で通常(1～5):1であり、好ましくは(2.5～3):1である。

【0009】接触は一段階或いは多段階の、交流又は逆流処理で行われる。好ましい接触手段としては抽出が挙げられ、抽出は例えば上記有機溶剤溶液を、上記水溶液と一回混合もしくはその都度新しい水溶液を用いて好ましくは三～四回繰り返し混合すること(交流抽出又は多段階逆流抽出)により、或いは前記交流抽出後の水溶液を再使用して一回乃至数回混合すること(逆流抽出又は多段階逆流抽出)により行われる。抽出についてはポリビニルフェノール類に悪影響がない限り、温度・時間等の条件に制限はないが、好ましくは40～70℃で、一回の混合につき30分以上行われる。

【0010】イオン交換水としては10MΩ以上の電気抵抗値を有するものが好ましい。イオン交換水との接触後、ポリビニルフェノール類の有機溶剤溶液に混入する水分は真空蒸留(又は共沸蒸留)により容易に除去することができる。

【0011】

【発明の効果】本発明によればナトリウム、カリウムもしくは鉄等の金属イオン含有量を各々10ppb未満にまで低減化したポリビニルフェノール類を工業的に製造することができる。又、本発明により製造されたポリビニルフェノール類は有機溶剤溶液のまま、感光性組成物の製造に用いることができる。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0013】実施例1

ジグライム350g及びメチルイソブチルケトン600gの混合溶剤に、ナトリウム、カリウム及び鉄イオンを各々1.4ppm、0.5ppm及び1.5ppm含むポリビニルフェノール350gを60℃で溶解させた。この溶液に5重量%硫酸イオン交換水溶液1Lを加え、60℃・30分攪拌混合後、分液した。得られた有機層(上層)にイオン交換水1Lを加え、60℃・30分攪拌洗浄した。さらに、同条件で2回攪拌洗浄後、真空蒸留により、メチルイソブチルケトン除去すると共に水分を1000ppm未満にした。このようにして得られたポリビニルフェノールのジグライム溶液中のナトリウム、カリウム及び鉄イオンの各々の濃度は10ppb未満であり、該ポリビニルフェノールのジグライム溶液はそのまま感光性組成物の原料とすることができる。

【0014】実施例2

ポリビニルフェノールに代えて4-ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合樹脂(モル比7/3)を用いても、実施例1の場合と同様の結果が得られる。

実施例3

ジグライム350g及びメチルイソブチルケトン600gの混合溶剤に、ナトリウム、カリウム及び鉄イオンを各々1.4ppm、0.5ppm及び1.5ppm含む4-ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合樹脂(モル比7/3)350gを60℃で溶解させた。次いで、3重量%アスコルビン酸水溶液1Lを加え、60℃・30分攪拌混合後、分液した。得られた有機層(上層)にイオン交換水1.2Lを加え、60℃・30分攪拌洗浄した。さらに、同条件で2回攪拌洗浄後、真空蒸留により、メチルイソブチルケトン除去すると共に水分を1000ppm未満にした。このようにして得られた4-ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合樹脂のジグライム溶液中のナトリウム、カリウム及び鉄イオンの各々の濃度は10ppb未満であり、該共重合樹脂のジグライム溶液はそのまま感光性組成物の原料とすることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成5年9月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。ポリビニルフェノール類としては、ポリビニルフェノール、水素添加したポリビニルフェノール、 α -ブチル化ポリビニルフェノール、ポリ(p-イソプロペニルフェノール)、ポリ(m-イソプロペニルフェノール)、アシル化ポリビニルフェノール、 α -ブトキシカルボニル化ポリビニルフェノール、アルキルエーテル化ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノールとメタクリル酸メチルとの共重合体、ポリビニルフェノールとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとの共重合体、ポリビニルフェノールとN-フェニルマレイミドとの共重合体、もしくは4-ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合樹脂等が挙げられる。

ル)、ポリ(m-イソプロペニルフェノール)、アシル化ポリビニルフェノール、 α -ブトキシカルボニル化ポリビニルフェノール、アルキルエーテル化ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノールとメタクリル酸メチルとの共重合体、ポリビニルフェノールとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとの共重合体、ポリビニルフェノールとN-フェニルマレイミドとの共重合体、もしくは4-ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合樹脂等が挙げられる。

フロントページの続き

(72)発明者 楠本 武宏

大阪府大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9
8 号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 植木 裕美

大阪府大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9
8 号 住友化学工業株式会社内